

На правах рукописи

Калинина Елена Григорьевна

**Физико-химические закономерности электрофоретического осаждения
тонкопленочного твердого электролита на основе ZrO_2**

02.00.04-физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Екатеринбург-2010

Работа выполнена в лаборатории импульсных процессов
Института электрофизики Уральского отделения РАН
и на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета
ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

Научные руководители: доктор физико-математических наук, профессор
А.П. Сафронов
доктор технических наук,
профессор, чл.-корр. РАН
Ю.А. Котов

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
М.В. Кузнецов

кандидат химических наук,
доцент
Е.С. Буянова

Ведущая организация: Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН

Защита состоится 24 декабря 2010 года в 15.00 на заседании диссертационного совета Д 212.286.12 по защите докторских и кандидатских диссертаций при ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького» (620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

Автореферат разослан “22” ноября 2010г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Л.К. Неудачина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В последние 10-15 лет во всем мире ведутся интенсивные исследования по созданию энергоустановок на основе топливных элементов (ТЭ). Важнейшими преимуществами электрохимических генераторов (ЭХГ) над традиционными источниками электроэнергии являются высокий КПД превращения химической энергии топлива в электроэнергию, низкий уровень вредных выбросов, бесшумность в работе, модульность конструкции. Есть все основания полагать, что развитие водородной энергетики на базе ТЭ будет одним из главных приоритетов мировой экономики в XXI веке. Одним из наиболее эффективных видов ТЭ является высокотемпературный твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ).

Основными компонентами ТОТЭ являются электролит, анод и катод. Чем тоньше слой газоплотного твердого электролита, тем ниже внутреннее сопротивление элемента и больше его удельная мощность. Поэтому одной из актуальных задач водородной энергетики является разработка технологических приемов уменьшения толщины твердого электролита. Среди известных методов формирования тонких пленок наиболее технологически гибким и привлекательным является метод электрофоретического осаждения (ЭФО), который прост в аппаратном оформлении, практически индифферентен к форме покрываемой поверхности, имеет высокую производительность и хорошо адаптируется к массовому производству. Между тем, несмотря на рост числа публикаций, посвященных технологии ЭФО [1,2], метод до сих пор не реализован в промышленном производстве ТОТЭ. Это связано с тем, что фундаментальные физико-химические вопросы этой технологии систематически не разобраны. В особенности это касается применения нанодисперсных порошков, которое активно развивается на современном этапе.

Представленная диссертационная работа посвящена комплексному систематическому исследованию физико-химических закономерностей влияния дисперсионной среды, степени агрегирования частиц, факторов электростатической стабилизации суспензии, кислотности среды, присутствия полимерного модификатора на формирование тонкого слоя твердооксидного кислородпроводящего электролита из нанодисперсных частиц на пористом катодном материале, применяемом в технологии ТОТЭ.

Работа проводилась в рамках тематики грантов: РФФИ (грант № 07-03-96103); РФФИ (грант № 08-02-99076); ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (НК-365П, №П1752); Интеграционного проекта фундаментальных исследований ИЭФ УрО РАН - ИВТЭ УрО РАН и программы президиума РАН «Основы фундаментальных исследования нанотехнологий и наноматериалов»; по договору № 1/07 с ОАО ГМК «Норильский никель» и ООО «Национальная инновационная компания «НЭП» в рамках программы «Водородная энергетика»

Цели работы

- Изучение закономерностей получения и стабилизации суспензий нанопорошка ZrO_2 , стабилизированного 9,8 мольн% Y_2O_3 (YSZ) для использования в методе электрофоретического осаждения, включающее исследование сольватирующей способности среды и дисперсности суспензий нанопорошка YSZ, кислотно-основных свойств нанопорошка, механизма возникновения заряда частиц в суспензии, электрокинетических свойств суспензий YSZ и влияния полимерных модификаторов.
- Изучение механизма электрофоретического осаждения тонких пленок нанопорошков YSZ, включающее исследование влияния параметров проведения электрофореза и пористой структуры электрода на протекание процесса ЭФО.
- Изучение возможностей формирования плотных композитных пленок на основе смеси YSZ и Al_2O_3 .
- Изучение закономерностей термической обработки и формирования плотной пленки твердооксидного кислородпроводящего электролита, в том числе закономерностей сушки и спекания покрытий YSZ, полученных методом ЭФО.
- Изучение электрохимических характеристик модельного полуэлемента на основе тонкопленочного электролита, полученного электрофоретическим осаждением.

Научная новизна

- Впервые комплексом современных физико-химических методов систематически исследованы закономерности получения пленок твердооксидного электролита методом электрофоретического осаждения нанопорошков, изготовленных высокоэнергетическим физическим диспергированием, начиная от закономерностей стабилизации суспензии для электрофореза и заканчивая электрохимическими свойствами модельного элемента.
- Впервые показано, что в седиментационно устойчивых суспензиях неагломерированных нанопорошков YSZ и Al_2O_3 , полученных методами лазерного испарения и электрического взрыва, сосуществуют отдельные частицы и их стабильные агрегаты. Впервые проведен комплексный анализ сольватирующей способности жидкой среды по отношению к наночастицам YSZ и установлены закономерности агрегации наночастиц в суспензии для ЭФО. Устойчивость суспензий обеспечивается использованием полярных сольватирующих дисперсионных сред, в которых энтальпия смачивания нанопорошка отрицательна и принимает значения больше 0.2 Дж/м^2 на единицу удельной поверхности по абсолютной величине.
- Установлено, что благоприятные условия для проведения ЭФО из суспензий нанопорошков YSZ и Al_2O_3 , возникают в слабокислых средах в диапазоне pH 3-5, где наблюдаются положительные значения электрокинетического ζ -потенциала, достигающие 40 мВ. Эти условия естественным образом реализуются при непосредственном диспергировании электровзрывных и лазерных нанопорошков в жидкой среде. Предложен механизм самостабилизации водных и неводных суспензий нанопорошков YSZ и Al_2O_3 , заключающийся в формировании ДЭС на

поверхности частиц за счет специфической адсорбции ионов диспергируемого металла.

- Впервые исследовано влияние адсорбции полимерного модификатора на размер частиц и электрокинетический потенциал суспензий YSZ, используемых для ЭФО.
- Предложен коагуляционный механизм электрофоретического осаждения на пористом электроде, согласно которому на поверхности осаждается гелеобразный слой сольватированных агрегатов наночастиц. Показано, что коагуляционный механизм ЭФО накладывает следующие ограничения на пористую структуру катода-подложки: при наличии на поверхности открытых пор с размером 100 – 1000 нм агрегаты осаждаются в порах вблизи поверхности, не проникая внутрь образца. Если размер пор существенно превышает 1 мкм, осаждение происходит внутри катода.

Практическая ценность работы

Впервые метод электрофоретического осаждения использован для получения тонких пленок твердого электролита YSZ из слабо агрегированных нанопорошков с размером 10.9 нм. Предложены: состав дисперсионной среды, режимы ультразвукового диспергирования, электрофоретического осаждения, сушки и спекания, которые могут быть использованы при разработке технологии ЭФО для производства ТОТЭ. Установлен и обоснован диапазон концентраций полимерного связующего акрилатной природы, применяемого при ЭФО. Установлено, что в отсутствие связующего предельная толщина ЭФО покрытия из наночастиц YSZ, при которой не наступает растрескивание, составляет около 5 мкм. Показано, что использование связующего позволяет получать покрытия толщиной более 5 мкм. Установлено, что отжиг связующего акрилатной природы происходит в узком температурном диапазоне 400-500⁰С, до спекания YSZ, не препятствуя дальнейшему спеканию слоя.

В рамках диссертационной работы была разработана и изготовлена специализированная компьютеризированная установка для электрофоретического нанесения покрытий, а также специализированная установка, с компьютерной обработкой результатов измерения для изучения коэффициента газопроницаемости пористых LSM катодов, а также других пористых материалов.

Проведение комплексного анализа пористой структуры и газопроницаемости катодных материалов, применяемых для ТОТЭ, позволило установить ее количественные параметры, связывающие с возможностью использования метода ЭФО для нанесения тонкого слоя электролита. Показано, что основным источником повышения генерируемой удельной мощности ТОТЭ, изготавливаемых методом ЭФО, является оптимизация пористой структуры катода.

В результате выполнения работы создан модельный полуэлемент, который обеспечил ЭДС 1.1 В и удельную мощность 0,55 Вт/см² при температуре 860⁰С. Результаты отработанных методик ЭФО нашли отражение в патенте РФ «Высокотемпературный электрохимический элемент с электрофоретически осажденным твёрдым электролитом и способ его изготовления».

Положения, выносимые на защиту

1. Устойчивые суспензии нанопорошков ZrO_2 , стабилизированного 9,8 мольн. % Y_2O_3 (YSZ), и Al_2O_3 для использования в методе электрофоретического осаждения следует готовить в полярных сольватирующих дисперсионных средах, в которых энтальпия смачивания нанопорошка отрицательна и принимает значения больше 0.2 Дж/м^2 на единицу удельной поверхности по абсолютной величине.
2. В устойчивых суспензиях неагломерированных нанопорошков YSZ и Al_2O_3 с размером частиц 10 – 20 нм, полученных методами высокоэнергетического физического диспергирования, одновременно присутствуют изолированные частицы и их устойчивые первичные агрегаты.
3. Самостабилизация водных и неводных суспензий нанопорошков YSZ и Al_2O_3 , происходит по механизму, включающему специфическую адсорбцию ионов диспергируемого металла на поверхности частиц, что приводит к положительным значениям ζ -потенциала и слабо-кислой среде суспензии.
4. Незаряженные молекулы полимерного модификатора БМК-5, сорбируясь на поверхности наночастиц, не разрушают ДЭС и слабо влияют на ζ -потенциал. Полимерное связующее не препятствует спеканию YSZ в плотную структуру.
5. Электрофоретическое осаждение на поверхности электрода происходит по коагуляционному механизму, состоящему в образовании агрегатов наночастиц средним размером 200 нм вблизи электрода и их осаждении в виде гелеобразного слоя.
6. Для успешного проведения ЭФО наночастиц средним размером 10 нм размер пор катода не должен превышать 1 мкм.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XVI, XVIII, XIX, XX Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 2006, 2008, 2009, 2010 гг; конференции «Физические проблемы водородной энергетики». С-Петербург, 2007 г.; Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы-2008». Екатеринбург, 2008 г; III всероссийской конференции по наноматериалам «Нано-2009», Екатеринбург, 2009 г.; II международном Конкурсе Научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Москва, 2009 (Диплом 1 место); Международном научно-техническом семинаре «Водородная энергетика, как альтернативный источник энергии», Санкт-Петербург, 2009; X Всероссийской молодежной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург, 2009; X Уральской школе-семинаре металловедов-молодых ученых, декабрь 2009, г. Екатеринбург; IX Всероссийской конференции (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология». Псковская область, Хилово, 2009 г.; Всероссийской конференции «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка, 2010 г.

Публикации

Материалы диссертационной работы представлены в 21 публикации, в том числе в 3 статьях, в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК, 1 Патенте РФ и 17 статьях и тезисах докладов всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы. Материал изложен на 152 страницах, работа содержит 16 таблиц, 73 рисунка, список литературы- 101 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическое значение работы.

В первой главе рассмотрены и проанализированы литературные данные, касающиеся вопросов устройства, принципа работы и механизма электрохимических процессов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), закономерности стабилизации суспензий в полярных средах, а также основные закономерности формирования тонких пленок электролита ТОТЭ методом электрофореза. Отмечено, что, несмотря на рост числа публикаций, посвященных технологии ЭФО, метод до сих пор не реализован в промышленном производстве ТОТЭ в связи, с чем поставлены задачи диссертационной работы.

Во второй главе дана характеристика исходных нанопорошков ZrO_2 с 9.8 мольн % Y_2O_3 (YSZ) и Al_2O_3 , катодных материалов, дисперсионных сред, полимерного модификатора БМК-5 (сополимера бутилметакрилата с 5% метакриловой кислоты), а также детально описаны экспериментальные методики измерений.

Измерение удельной поверхности нанопорошков и пористых катодов – подложек проводили методом низкотемпературной сорбции паров азота в варианте метода БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера) с помощью автоматического анализатора удельной поверхности и пористости TriStar 3000 (Micromeritics, США).

Комплексный термический анализ образцов проводили на установке NETZSCH (Германия), включающей синхронный термоанализатор STA 409 PC Luxx, совмещенный с масс-спектрометром QMS 403 C. Термический анализ включал термогравиметрические измерения нанопорошков, пленок.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исследовали на дифрактометре D8 DISCOVER (Bruker Германия), в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка выполнена с использованием программы TOPAS-3 с Ритвельдовским алгоритмом уточнения структурных параметров.

Измерение размеров частиц в суспензии и изучение закономерностей их изменения выполняли с помощью метода динамического рассеяния света (ДРС) на субмикронном анализаторе частиц N4 MD COULTER (США) и Brookhaven ZetaPlus (США). Концентрация суспензий наночастиц менее 1 г/л.

Измерение электрокинетического ζ-потенциала осуществляли электроакустическим методом на анализаторе DT-300 (Dispersion Technology США), включающем блок управления, автоматическую титровальную установку и зонд для измерения ζ-потенциала. Концентрация суспензии наночастиц не менее 1%.

Определение тепловых эффектов сольватации наночастиц дисперсионной средой и тепловых эффектов взаимодействия наночастиц с модификаторами проводили микрокалориметрическим методом с использованием микрокалориметра Кальве лабораторной конструкции и микрокалориметра ДАК-1-1 (Черноголовка).

Качественный и количественный анализ дисперсионной среды и суспензии на различных стадиях электрофореза проводили с помощью хроматомасс-спектрометрического комплекса Varian Saturn 2100T.

Электрофоретическое осаждение выполняли на специализированной установке, которая была разработана и изготовлена в лаборатории импульсных процессов ИЭФ УрО РАН.

Микроскопические исследования проведены с помощью оптического бинокулярного микроскопа ST-VS-520 (Россия), растрового электронного микроскопа LEO 982 (Karl-Zeiss Германия) и трансмиссионного электронного микроскопа JEM 2100 (JEOL Япония). Определение рельефа поверхности проводили на атомно-силовом микроскопе Solver 47p. Измерение толщины электрофоретического покрытия проводили с помощью трёхмерного анализатора ZYGO New View 5000.

Измерения коэффициента газопроницаемости пористых LSM катодов проводили на специализированной установке с компьютерной обработкой результатов измерения, которая была разработана и изготовлена в лаборатории импульсных процессов ИЭФ УрО РАН.

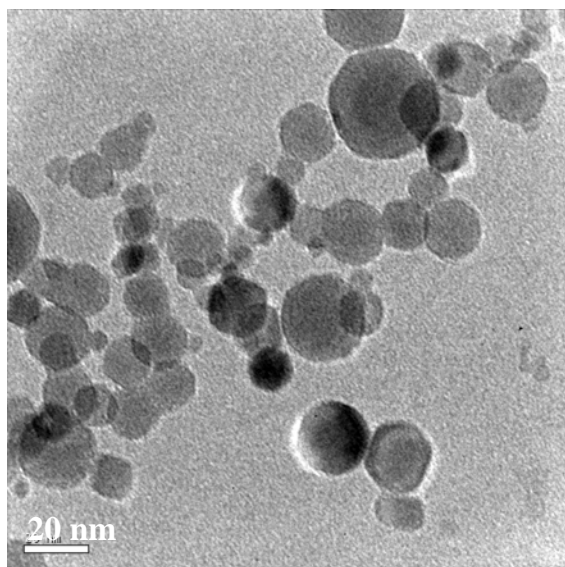
Дилатометрический анализ выполнен с помощью автоматического дилатометра DIL 402C/3/G NETZCSH (Германия).

Измерение и анализ вольтамперных характеристик модельных электрохимических ячеек проводили с помощью анализатора импеданса 1260A.

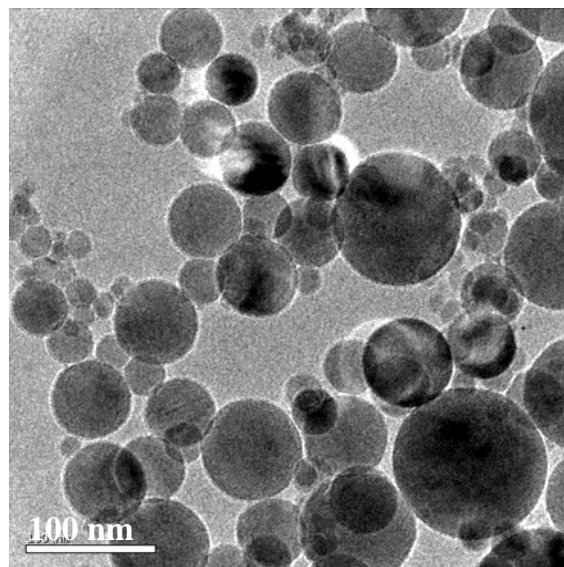
Третья глава включает в себя описание и обсуждение результатов по следующим разделам: сольватирующая способность среды и дисперсность суспензий нанопорошков; электрокинетические свойства суспензий; механизм возникновения заряда наночастиц в суспензии; влияние полимерных модификаторов на дисперсность и электрокинетические свойства суспензий.

Сольватирующая способность среды и дисперсность суспензий нанопорошков

Нанопорошки были получены высокопроизводительными методами физического диспергирования. Нанопорошок YSZ был получен методом испарения - конденсации при нагреве мишени излучением импульсного CO_2 – лазера. Нанопорошок Al_2O_3 был получен методом электрического взрыва Al проволоки (ЭВП). Частицы нанопорошков YSZ и Al_2O_3 (рис.1 а, б) имеют сферическую форму. Удельная поверхность образца YSZ $S_{\text{уд.БЭТ}} = 54,6 \text{ м}^2/\text{г}$, Al_2O_3 $S_{\text{уд.БЭТ}} = 20 \text{ м}^2/\text{г}$. Средний размер частиц, определенный по данным графического анализа изображений, составил: 10.9 нм для YSZ и 18.0 нм для Al_2O_3 .



а



б

Рис. 1. Микрофотографии нанопорошков YSZ (а) и Al_2O_3 (б). (JEOL JEM 2100).

Необходимым этапом метода ЭФО является приготовление седиментационно устойчивых суспензий дисперсного материала в подходящей жидкой среде. Были выполнены подробные калориметрические исследования энтальпии смачивания нанопорошков YSZ и Al_2O_3 в ряде жидких сред, и полученные значения сопоставлены со средним размером частиц нанопорошков в суспензиях, определенных методом ДРС. Значения энтальпии смачивания нанопорошков YSZ и Al_2O_3 некоторыми жидкостями при 25⁰С приведены в табл.1. Установлено, что для получения устойчивых суспензий необходимо использовать дисперсионные среды, для которых энтальпия смачивания принимает значения больше 0.2 Дж/м² по абсолютной величине.

Таблица 1. Энтальпия смачивания нанопорошков YSZ и Al_2O_3 жидкостями при 25⁰С

Дисперсионная среда	Энтальпия смачивания, Дж/г	Энтальпия смачивания, Дж/м ²	Седиментационная устойчивость суспензии	Средний размер агрегатов (C=1 г/л), нм
YSZ				
Вода	-15.3	-0.280	устойчива	94.4
Этанол	-14.9	-0.273	устойчива	140
Изопропанол	-13.2	-0.242	устойчива	96.4
Ацетилацетон	-16.3	-0.299	устойчива	134.1
Ацетонитрил	-9.5	-0.174	неустойчива	365
Тетрахлорметан	-8.2	-0.150	неустойчива	654
Изооктан	-7.0	-0.128	неустойчива	>10 ⁴
Al_2O_3				
Изооктан	-5.54	-0.21	неустойчива	>10 ⁴
Тетрахлорметан	-6.69	-0.24	неустойчива	>10 ⁴
Изопропанол	-9.47	-0.35	устойчива	260
Вода	-10.37	-0.38	устойчива	157

Седиментационная устойчивость суспензии является необходимым условием ее применения в методе ЭФО, однако, и в устойчивых суспензиях может иметь место агрегация отдельных частиц, за счет чего средний размер частиц, присутствующих в суспензии, будет отличаться от размера индивидуальных частиц нанопорошка. Распределение частиц и их агрегатов по размерам в суспензиях, определенное методом ДРС, представлено в табл.2. Во всех дисперсионных средах процентное содержание индивидуальных частиц YSZ значительно превышает долю агрегатов. Наибольшая доля индивидуальных частиц преобладает в смешанной среде ацетилацетон-изопропанол, поэтому в дальнейшем она была использована для ЭФО. В суспензиях Al_2O_3 соотношение обратное – доля агрегатов выше, чем доля индивидуальных частиц.

Таблица 2. Характеристики суспензий YSZ и Al_2O_3

Дисперсионная среда	Доля индивидуальных частиц, %	Доля агрегатов, %	ζ , мВ	pH _{нач}	pH _{ИЭТ}
YSZ					
Вода	87	13	26.7	5.2	7
Изопропанол	83	17	39.0	5.0	нет
Ацетилацетон	92	8			
Ацетилацетон+ Изопропанол (50:50)	96	4	26.0	3.5	нет
Al_2O_3					
Вода	48	52	32.0	5.3	9.5
Изопропанол	45	55	25.9	4.7	нет
Ацетилацетон	15	85			
Ацетилацетон+ Изопропанол (50:50)	29	71			

Электрокинетические свойства суспензий

Впервые электроакустическим методом были систематически исследованы закономерности изменения электрокинетического (ζ) потенциала суспензий нанопорошков YSZ и Al_2O_3 , который влияет на устойчивость коллоидной суспензии. Из табл. 2 видно, что суспензии YSZ и Al_2O_3 в различных дисперсионных средах характеризуются достаточно высоким положительным начальным значением ζ -потенциала. Это означает, что в процессе ЭФО наночастицы в суспензиях YSZ и Al_2O_3 будут двигаться к отрицательно заряженному электроду (катоде). Исходные суспензии YSZ и Al_2O_3 характеризуются слабокислой средой. В литературе известно, что pH среды за счет адсорбции и десорбции протонов [3] на поверхности сильно влияет на значение ее ζ -потенциала. Были получены зависимости ζ - потенциала от pH для суспензий наночастиц YSZ и Al_2O_3 в водных и неводных средах (рис. 2 а, б) Для водной среды они соответствовали литературным данным [3]. Зависимости ζ -потенциала от pH для суспензий YSZ и Al_2O_3 в изопропанол и YSZ в смешанной дисперсионной среде изопропанол–ацетилацетон (50:50) были получены впервые.

В кислой среде ζ -потенциал положителен и снижается при увеличении рН. В водной среде наблюдается изоэлектрическая точка (табл.2) и ζ -потенциал при высоких рН принимает отрицательные значения. В изопропаноле изоэлектрической точки не наблюдается. Максимальные положительные значения ζ -потенциала, благоприятные для проведения ЭФО, реализуются в слабокислых средах в диапазоне рН 3-5. Этот диапазон рН реализуется при непосредственном диспергировании электровзрывных и лазерных нанопорошков в жидкой полярной среде, что является преимуществом данных нанопорошков по сравнению с описанными в литературе [4].

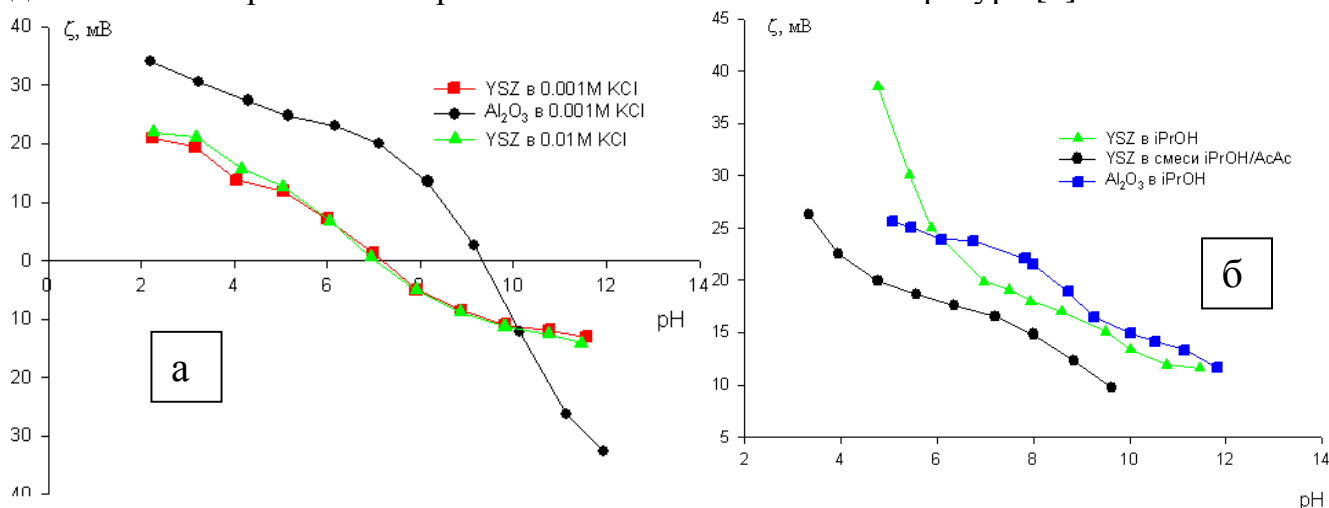


Рис.2 Зависимости ζ -потенциала от рН для суспензий наночастиц YSZ и Al_2O_3 в воде (а) при разной концентрации фонового электролита, в изопропаноле (iPrOH) и в смеси изопропанол –ацетилацетон (AcAc) (50:50) (б) (DT-300).

Механизм возникновения заряда наночастиц в суспензии

На примере водной суспензии Al_2O_3 было проведено кислотно-основное потенциометрическое титрование с целью исследования механизма формирования заряда на твердой поверхности наночастиц, получаемых электровзрывным методом.

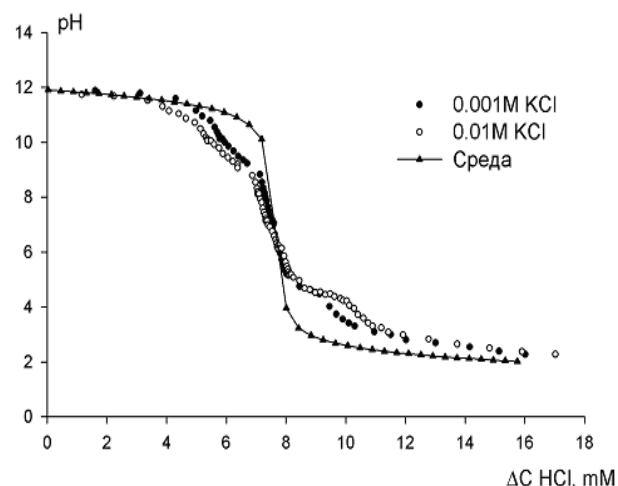


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования кислотой водных суспензий Al_2O_3 при разной концентрации фонового электролита.

На кривых титрования Al_2O_3 (рис.3) можно выделить три последовательные ступени. Кривые были обработаны с помощью пакета ProtoFit по известной $2pK$ модели и предложенной $2pK_a + pK_b$ модели с учетом дополнительного равновесия основного типа. Представленные в табл. 3 значения pK_a , рассчитанные из кривых титрования, в целом соответствуют имеющимся в литературе данным по кислотно-основным свойствам поверхности Al_2O_3 [6]. В диссертации показано, что существенным отличием суспензий нанопорошков Al_2O_3 является несовпадение ИЭТ и точки нулевого заряда (ТНЗ) поверхности Al_2O_3 в водной суспензии

(pH=6.5), при достижении которой концентрации сорбированных протонов и гидроксил-ионов равны. Положение этой точки для суспензии Al_2O_3 существенно сдвинуто в кислую область относительно ИЭТ, что согласно литературным данным, является следствием специфической адсорбции катионов.

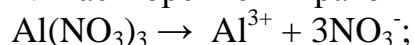
Таблица 3 Параметры кислотно-основного равновесия на поверхности Al_2O_3

Образец	Модель	pK_1	pC_1^*	pK_2	pC_2^*	pK_3	pC_3^*
Al_2O_3	2pK	4.50	0.58	9.40	0.81	-	-
	$2pK_a + pK_b$	4.30	0.65	9.40	0.80	6.86	1.38

*концентрация выражена в моль/кг

Причина появления специфически адсорбируемых катионов подробно проанализирована в диссертации. Методом термического анализа, сопряженного с масс-спектрометрией, было показано, что при отжиге нанопорошков происходит выделение небольших количеств оксидов азота, что связано с пиролизом следовых количеств нитрата алюминия, образующегося на поверхности частиц в процессе получения порошка. На основании этих данных был предложен механизм самостабилизации водных и неводных суспензий нанопорошков YSZ и Al_2O_3 по следующей схеме:

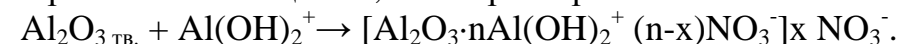
1. Растворение нитратов с образованием ионов Al^{3+} :



2. Гидролиз ионов Al^{3+} , с образованием слабокислой среды:



3. Адсорбция гидратированных ионов алюминия на поверхности оксида с образованием мицеллы, в которой противоионами являются нитрат-ионы NO_3^- :



При самостабилизации суспензий в неводных полярных средах ключевую роль играют следы воды, обеспечивающие гидролитическое комплексобразование.

Влияние полимерных модификаторов на дисперсность и электрокинетические свойства суспензий

Впервые были рассмотрены вопросы взаимодействия полимерного модификатора БМК-5 с наночастицами и его влияния на характеристики дисперсности суспензий. Были получены изотермы адсорбции полимера на поверхности наночастиц в координатах: конечная (равновесная) концентрация полимера в жидкой среде – масса адсорбированного полимера на единицу поверхности наночастиц (рис. 4). Для аппроксимации изотермы адсорбции мы использовали линейную комбинацию известных уравнений адсорбции: уравнения Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции и уравнения Ленгмюра-Фрейндлиха [7] для полимолекулярной адсорбции, подразумевая, что первое будет описывать стадию образования слоя развернутых

макромолекул, а второе – стадию адсорбции клубков: $a = a_1 \frac{bc}{1+bc} + a_2 \frac{(kc)^n}{1+(kc)^n}$, где

a , – полная адсорбция полимера, a_1 , a_2 - вклады двух стадий соответственно, имеющие смысл предельной емкости соответствующего адсорбционного слоя, c – концентрация

полимера в растворе $г / 100 \text{ мл}$, b – константа адсорбционного равновесия модели Лангмюра, k , n – параметры уравнения Фрейндлиха.

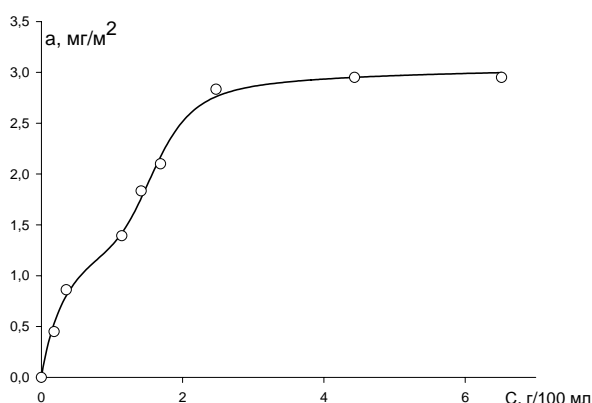


Рис. 4. Изотерма адсорбции БМК-5 на поверхности YSZ в суспензии из изопропанола при 25°C в зависимости от равновесной концентрации полимера.

Таблица 4. ζ -потенциал наночастиц YSZ в суспензии изопропанол/ацетилацетон (1:1) 1 г/л в присутствии модификатора БМК-5

Конц. БМК-5, г/л	ζ , мВ
0	+36
0,25	+24
0,5	+25
1	+24
2	+24

В диссертации показано, что адсорбция незаряженных молекул полимерного модификатора не разрушает ДЭС на поверхности и слабо влияет на ζ -потенциал (табл.4) и размер агрегатов в суспензии.

Четвертая глава включает в себя описание и обсуждение результатов по следующим разделам: влияние параметров проведения электрофореза на процесс нанесения покрытия YSZ на непористую поверхность в неводной среде; Особенности ЭФО на пористую поверхность; Особенности совместного ЭФО оксидов Al_2O_3 и YSZ.

Влияние параметров проведения электрофореза на процесс нанесения покрытия YSZ на непористую поверхность в неводной среде

В качестве дисперсионной среды для проведения ЭФО покрытий YSZ на непористую поверхность нами был использован смешанный растворитель изопропанол/ацетилацетон в соотношении 50/50 % об. В диссертации были проанализированы параметры, определяющие режим ЭФО: напряжённость электрического поля; время осаждения; состав суспензии; температура. Было показано что осаждаемая масса линейно зависит как от времени осаждения, так и от напряженности электрического поля (рис.5)

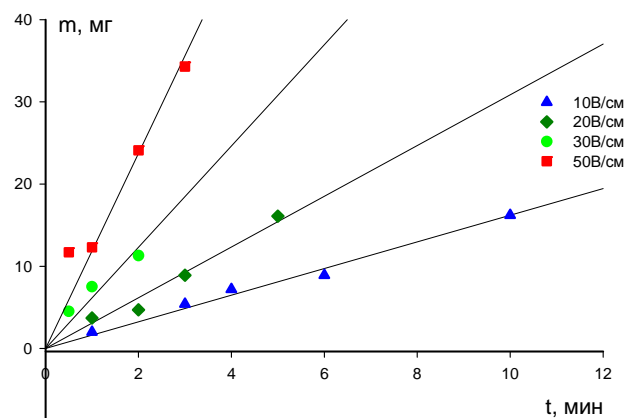
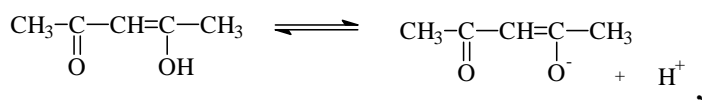


Рис. 5. Зависимость массы покрытия от времени осаждения при различной напряжённости электрического поля (подложка - Ti фольга, суспензия YSZ 80г/л, БМК-5 18г/л в смеси ацетилацетон/изопропанол 50/50)

Химический состав исходной дисперсионной среды и дисперсионной среды после проведения ЭФО был исследован методом хроматомасс-спектрометрии. В результате было показано, что в процессе ЭФО не происходит существенных изменений среды, приводящих к появлению ионных носителей тока. По-видимому, основными процессами, обуславливающими электропроводность суспензий, наряду с движением заряженных частиц являются процессы с участием ионов водорода, источником которых может быть как реакция диссоциации енольной формы ацетилацетона.



так и примесь воды в используемом изопропанол.

Особенности ЭФО на пористую поверхность

В работе было проведено исследование влияния пористой структуры катодов на процесс ЭФО из устойчивых суспензий YSZ. Использовали спеченные твердооксидные катоды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), различающиеся методикой изготовления и пористой структурой. Для всех катодов были измерены параметры газопроницаемости. Катоды LSM1 и LSM2 характеризовались более однородной структурой, в которой отсутствовали поры диаметром более 1 мкм, в то же время для образца LSM3 поры на поверхности достигали 10 мкм.

На катоды LSM1 и LSM2, у которых средний размер пор не превышал 1 мкм, успешно проводили ЭФО нанопорошка YSZ (рис.6).

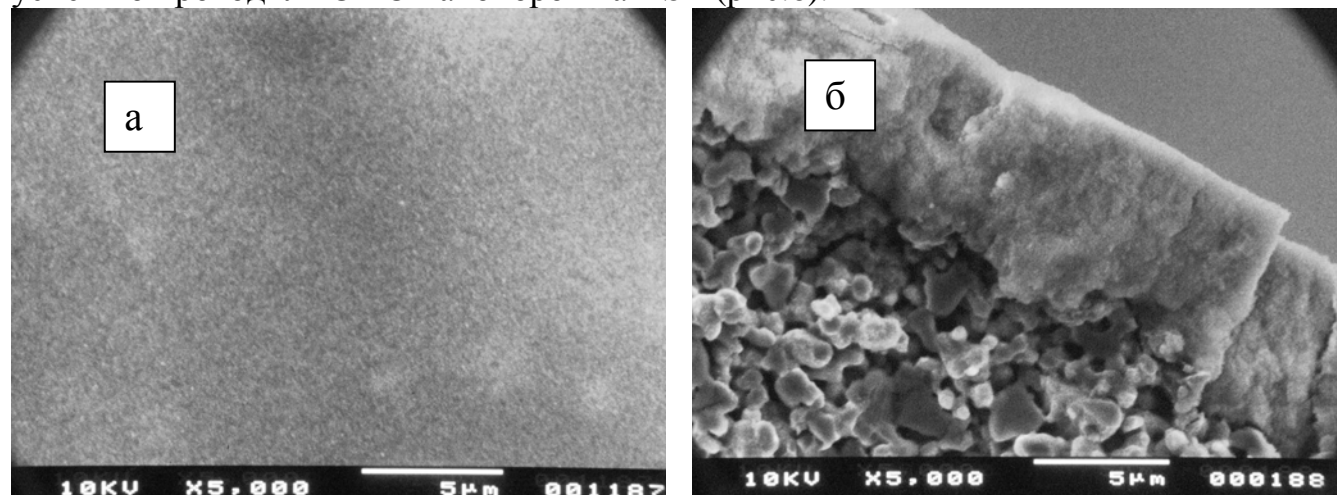


Рис.6. Электронные микрофотографии поверхности а) и скола б) неспеченного высушенного покрытия YSZ, полученного методом ЭФО на катоде LSM1.

Детальная структура поверхности осадка YSZ была исследована методом атомно-силовой микроскопии (Рис. 7). Видно, что осажденный слой состоит из образований, форма которых близка к сферической. Средний размер этих образований составляет 100-200 нм. Это значительно больше среднего размера частиц по данным ПЭМ, но близко к размеру агрегатов, существующих в суспензии YSZ. Все это позволяет сделать вывод, что в процессе ЭФО на пористую поверхность катода осаждаются не отдельные частицы, а их агрегаты. Как было показано в главе 3, в

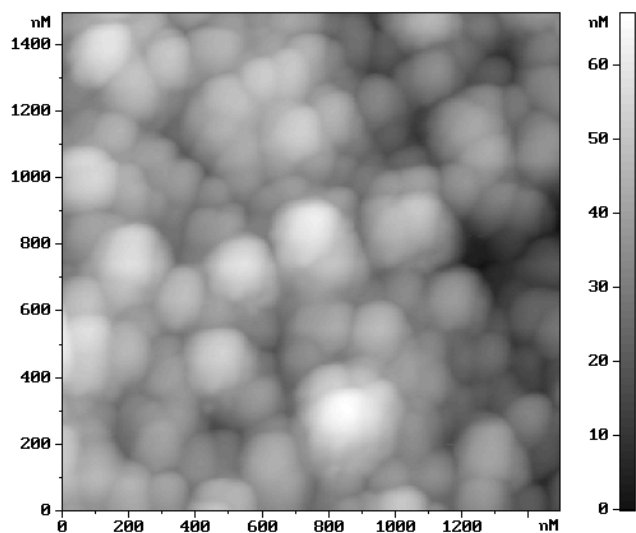


Рис. 7. AFM Микрофотография осажденного слоя YSZ на поверхности LSM1.

суспензии YSZ агрегаты сосуществуют с индивидуальными наночастицами, которые преобладают. Однако в осажденном слое признаков отдельных частиц не обнаруживается – весь он представляет собой упакованную структуру агрегатов.

По-видимому, при ЭФО сначала происходит агрегация наночастиц вблизи электрода, а затем оседание агрегатов на электроде, что говорит о коагуляционном механизме осаждения. Имеющиеся у нас данные не позволяют сделать вывод о природе данной коагуляции: она может быть вызвана как сжатием ДЭС под влиянием увеличенной концентрации ионов вблизи электрода, так и непосредственным утончением ДЭС под влиянием электрического поля.

Коагуляционный механизм налагает ограничения на пористую структуру катода-подложки. Если поры катода больше размеров отдельных наночастиц, но не превышают размеров агрегата, то осаждение будет однозначно происходить на поверхности. В то же время ЭФО может происходить и при большем размере пор. Полученные нами данные показывают, что для пор с размером 100 – 1000 нм, ДЭС на стенках пор перекрываются и агрегаты осаждаются в порах вблизи поверхности, не проникая внутрь образца. Если же размер пор существенно превышает 1 мкм, осаждение YSZ происходит внутри катода.

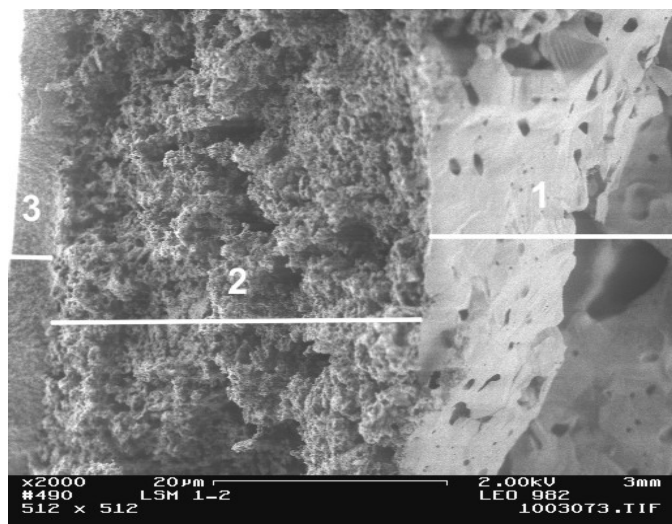


Рис. 8. Микрофотография образца LSM3 катода (1) с ЭФО слоями LSM (2) и YSZ (3).

Для крупнопористого катода LSM3 была проверена возможность модификации поверхности с целью формирования более тонкопористой структуры. Для этого методом ЭФО на поверхности катода формировали дополнительный подслой шихты LSM. В результате крупные поры поверхности были закрыты, и на подготовленную таким образом поверхность было успешно проведено электрофоретическое осаждение YSZ. На рис.8 представлена микрофотография такого двуслойного покрытия, из которой видно, что на поверхности пористого катода LSM3 был получен 4 мкм слой YSZ с промежуточным тонкопористым подслоем LSM толщиной 25 мкм.

Особенности совместного ЭФО оксидов Al_2O_3 и YSZ

Было опробовано совместное соосаждение композитного покрытия из суспензии, концентрацией 10г/л состава 9%Al+27.7% Al_2O_3 +62.9% YSZ в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон в соотношении 50/50 % об. И показано, что предложенные в работе режимы ЭФО могут быть успешно использованы для получения не только индивидуальных, но и композитных покрытий на основе YSZ и Al_2O_3 . Это связано с тем, что механизмы стабилизации суспензий и ЭФО являются общими для данных нанопорошков.

Пятая глава включает в себя описание и обсуждение результатов по следующим разделам: закономерности формирования неспеченных покрытий YSZ; электрофоретические покрытия из нанопорошка YSZ, содержащие полимерное связующее; спекание покрытий из наночастиц YSZ; электрохимические свойства модельного элемента.

Закономерности формирования неспеченных покрытий YSZ

Получение исходного неспечённого (green) покрытия предполагает непосредственно ЭФО и сушку полученного покрытия. В отсутствие связующего предельная толщина ЭФО покрытия из наночастиц YSZ со средним геометрическим диаметром 10.9 нм, при которой не наступает растрескивание, составляет около 5 мкм, что соответствует осаждаемой массе YSZ 1.5 мг/см² площади электрода. В наших исследованиях мы опробовали как режим сушки покрытия на воздухе, так и режимы сушки в парах различных растворителей при повышенных температурах. Какого-либо влияния на предельную толщину покрытия мы не обнаружили. По-видимому, максимальное значение толщины, в основном, определяется энергией когезии наночастиц, формирующих осадок.

Электрофоретические покрытия из нанопорошка YSZ, содержащие полимерное связующее БМК-5

Получение более толстых покрытий (более 5 мкм) требует применения полимерного связующего, которое предотвращает растрескивания адгезионных сил между полимером и наночастицами. В процессе ЭФО происходит совместное осаждение наночастиц и полимерных молекул на поверхность катода, в результате чего осажденные частицы связываются полимерными макромолекулами в плотный слой. В технологии получения покрытий целесообразно использовать минимально возможное количество связующего, поскольку при его большом содержании снижается плотность упаковки наночастиц. Содержание связующего БМК-5 в покрытии изучали методом одновременного ТГ, ДСК и масс-спектроскопического термоанализа (рис.9). Приблизительно до 250⁰С происходит удаление остаточного растворителя, после чего в диапазоне 250-400⁰С выгорает связующее. На ТГ зависимости наблюдается резкий характерный спад, на ДСК термограмме – четкий экзотермический пик сгорания, на термограммах масс-спектра – четкие пики продуктов сгорания – воды и углекислого газа. Следует заметить, что отжиг происходит в узком температурном диапазоне, задолго до спекания YSZ, причем

органическое связующее удаляется полностью и без остатка, никак не препятствуя дальнейшему спеканию слоя.

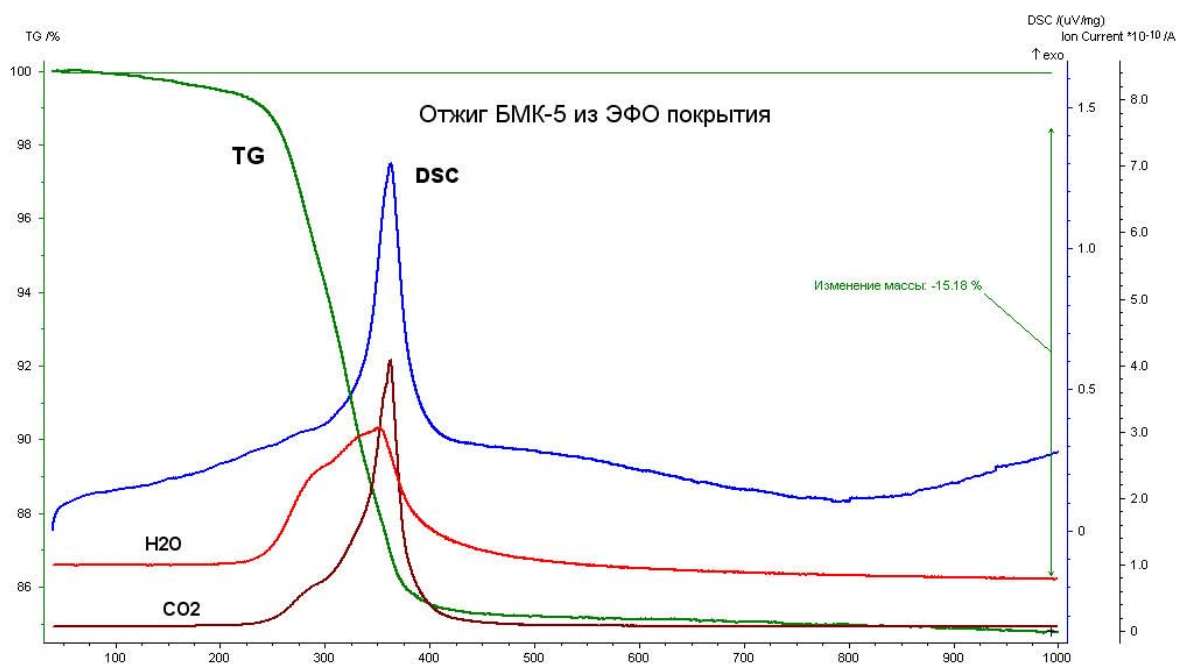


Рис. 9. Кинетика отжига связующего БМК-5 из покрытия YSZ, полученного методом ЭФО

На основании анализа термограмм отжига покрытий, полученных методом ЭФО из суспензий с различным содержанием БМК-5, было показано, что оптимальная концентрация связующего в суспензии наночастиц YSZ для ЭФО составляет 20-40 г/л.

Спекание покрытий из наночастиц YSZ

Полученные методом ЭФО покрытия YSZ на пористом катоде (рис.6) были подвергнуты спеканию при 1250°C (рис.10)

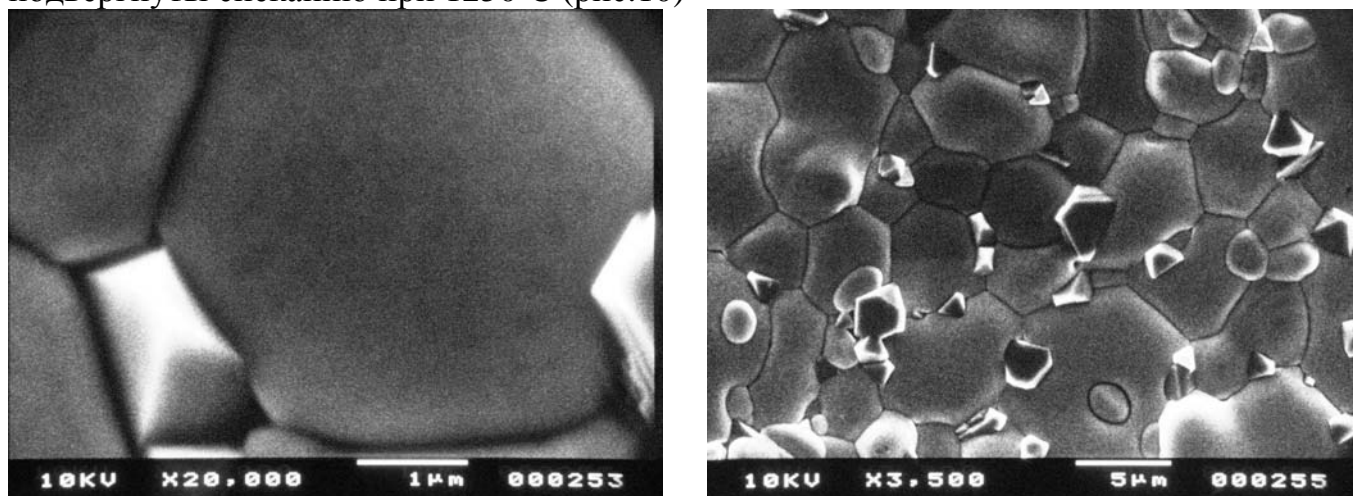


Рис. 10. Электронные микрофотографии покрытий YSZ на пористой LSM подложке спеченных при температуре 1250°C.

В результате спекания произошло формирование плотной структуры с зернами размером от 2 до 10 мкм с четко выраженными межзерновыми границами и отсутствием пор. Таким образом, спекание покрытия YSZ, нанесенного на пористый LSM катод методом ЭФО по коагуляционному механизму, привело к формированию плотного керамического слоя твердого электролита, который характеризуется структурой, пригодной для использования его в качестве компонента ТОТЭ.

Электрохимические свойства модельного элемента

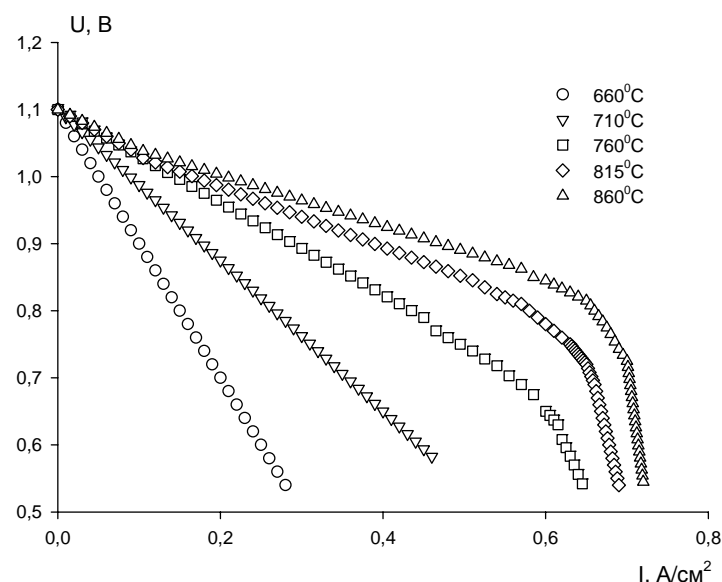


Рис. 11 Вольтамперные кривые модельного элемента

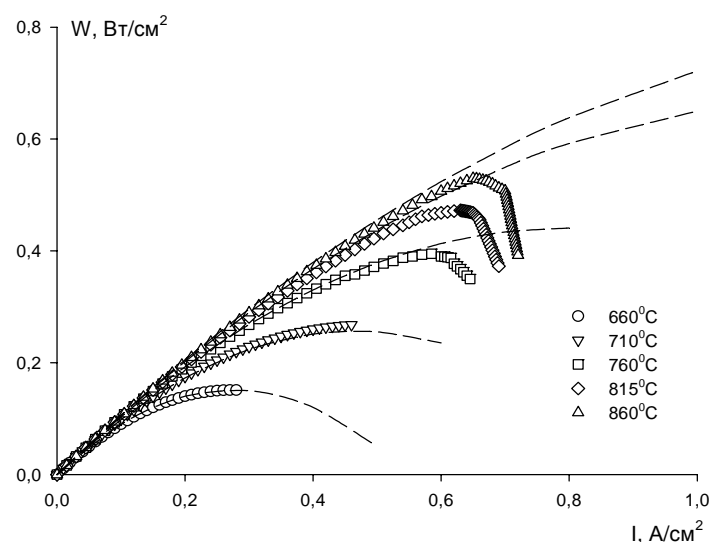


Рис. 12. Мощностная характеристика модельного элемента

На рис. 11 представлены удельные вольтамперные характеристики ячеек, полученные при различных температурах четырехзондовым методом. На совместно спеченные полуэлементы из пористого катода с электрофоретическим слоем твердого электролита наносили и припекали вспомогательный платиновый анод и собирали электрохимические ячейки с разделенным газовым пространством. В качестве топлива использовали смесь водорода и аргона, в качестве окислителя — кислород. Как видно из рисунка, равновесное значение э.д.с. модельного элемента составляет 1,1 В, что близко к теоретическому. Под нагрузкой напряжение элемента линейно уменьшается в соответствии с его внутренним сопротивлением. При этом сопротивление элемента уменьшается по мере роста температуры.

На рис. 12 представлены зависимости удельной мощности модельного элемента при разных температурах. Видно, что при температуре 860°C удельная мощность достигает значения 0,55 Вт/см^2 . Теоретически для данного элемента достижима мощность порядка 0,7 Вт/см^2 при увеличении предельных токов. Увеличение предельных токов и,

следовательно, генерируемой удельной мощности возможно при оптимизации пористой структуры катода. Данная задача имеет две стороны, которые в некоторой

степени противоположны друг другу. С одной стороны, необходимо делать катод возможно более пористым, чтобы улучшить газообмен и повысить значение предельного тока, с другой стороны, диаметр отдельных пор не должен превышать 1 мкм, чтобы обеспечивать качественное ЭФО покрытие. Пористая структура катода должна быть, возможно, более однородной, что обеспечит однородность покрытия, уменьшение его толщины и снижение внутреннего сопротивления ТОТЭ. Таким образом, дальнейшие перспективы применения метода ЭФО для изготовления ТОТЭ с тонкопленочным (до 20 мкм) электролитом связаны с необходимостью разработки катодных материалов с заданной и контролируемой пористостью.

Выводы

1. Комплексом современных физико-химических методов систематически исследованы закономерности получения пленок твердооксидного электролита методом электрофоретического осаждения нанопорошков оксидов циркония $ZrO_2(YSZ)$ и алюминия Al_2O_3 , изготовленных высокоэнергетическим физическим диспергированием, начиная от закономерностей стабилизации суспензии для электрофореза и заканчивая электрохимическими свойствами модельного элемента.
2. Впервые показано, что для получения устойчивых суспензий неагломерированных нанопорошков $ZrO_2(YSZ)$ и Al_2O_3 энтальпия смачивания нанопорошка дисперсионной средой должна быть отрицательна и превышать 0.2 Дж/м^2 по абсолютной величине, при этом в суспензиях преобладают отдельные частицы по отношению к первичным агрегатам.
3. Установлено, что благоприятные условия для проведения ЭФО из суспензий электровзрывных и лазерных нанопорошков $ZrO_2(YSZ)$ и Al_2O_3 , реализуются при непосредственном диспергировании в сольватирующей жидкой среде, что обеспечивает диапазон pH 3-5 и положительные значения электрокинетического ζ -потенциала, достигающие 40 мВ. Механизм самостабилизации водных и неводных суспензий нанопорошков $ZrO_2(YSZ)$ и Al_2O_3 состоит в формировании ДЭС на поверхности частиц за счет специфической адсорбции ионов диспергируемого металла.
4. Показано, что электропроводность суспензий для ЭФО в смешанной среде изопропанол/ацетилацетон обеспечивается как движением заряженных наночастиц, так и наличием в среде ионов водорода, источником которых может быть реакция диссоциации енольной формы ацетилацетона и примесь воды в используемом изопропанол.
5. Электрофоретическое осаждение на пористом электроде происходит по коагуляционному механизму, который состоит в формировании гелеобразного слоя сольватированных агрегатов с малым объемным содержанием наночастиц. Установлено, что предельная толщина свободного от трещин покрытия без связующего из наночастиц $ZrO_2(YSZ)$ со средним геометрическим диаметром 11 нм, составляет около 5 мкм, что соответствует массе покрытия 1.5 мг/см^2 площади электрода.

6. Установлено, что ЭФО по коагуляционному механизму накладывает ограничения на пористую структуру катода-подложки – для пор с размером 100 – 1000 нм агрегаты осаждаются на поверхности и в порах вблизи нее, а для пор размером более 1 мкм осаждение происходит внутри катода. Этот нежелательный процесс можно предотвратить, используя ЭФО дополнительного подслоя шихты LSM для создания градиентной пористой структуры.
7. Показано, что оптимальная концентрация полимерного акрилатного связующего в суспензии наночастиц $ZrO_2(YSZ)$ для ЭФО должна составлять 20-40 г/л, при этом незаряженные молекулы модификатора не разрушают ДЭС на поверхности и слабо влияют на ζ -потенциал, отжиг связующего происходит в узком температурном диапазоне 400-500⁰С, задолго до спекания $ZrO_2(YSZ)$, причем оно удаляется полностью и без остатка, никак не препятствуя дальнейшему спеканию слоя.
8. Отработаны режимы спекания газоплотного покрытия и установлено, что при спекании при температуре 1250⁰С, нанопорошок $ZrO_2(YSZ)$, нанесенный на пористый LSM катод методом ЭФО, образовал плотный керамический слой твердого электролита толщиной 5 мкм, который обеспечил ЭДС модельного полуэлемента 1.1 В, удельную мощность 0,55 Вт/см² при температуре 860⁰С.

Цитируемая литература:

1. Laxmidhar Besra, Meilin Liu. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). // Progress in materials science. 2007. V. 52. P. 1-61.
2. I. Corni, Mary P. Ryan, Aldo R. Boccaccini. Electroforetic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology. // Journal of the European Ceramic Society. 28. (2008) P. 1353-1367.
3. Kosmulski M. Chemical properties of material surfaces. Marcel Dekker. New York. Basel. 2001.
4. Andre R. Studart, Esther Amstad, and Ludwig J. Gauckler. Colloidal Stabilization of Nanoparticles in Concentrated Suspensions // Langmuir 2007.V. 23. p. 1081-1090.
5. Janusz W. //Encyclopedia of surface and colloid science. Marcel Dekker. New York. Basel. 2002.
6. Yang X., Sun Z., Wang D., Forsling W. Surface acid–base properties and hydration/dehydration mechanisms of aluminum (hydr) oxides. // J. Colloid Interface Sci. 2007. V.308. Iss. 2. P. 395-404.
7. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. Т.2. М.: Мир. 1989.

Результаты работы изложены в следующих основных публикациях:

1) Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. А. П.Сафронов, Т. В. Терзиян, Е.Г. Калинина, А. С. Галяутдинова, И. С. Пузырев, Ю. Г. Ятлук // Адсорбция и адгезия полимеров к поверхности наночастиц YSZ в жидкой среде и композитной пленке // Российские нанотехнологии. Т.2, №9-10, 2007, С. 81-89.

2. А.П. Сафронов, Е.Г. Калинина, Т.А. Смирнова, Д.В.Лейман, А.В.Багазеев // Самостабилизация водных суспензий наночастиц оксида алюминия, полученных электровзрывным методом // «Журнал физической химии». Т.84, №12, 2010, С. 1-6.
3. А.П. Сафронов, Е.Г. Калинина, Д.А. Благодетелев, Ю.А. Котов //Сепарирование нанопорошков оксида алюминия с разной степенью агрегирования методом седиментации в водной среде// Российские нанотехнологии. Т.5, №7-8, 2010, С.42-48.

2) Патент

1. А.С. Липилин, А.П. Сафронов, В.В. Иванов, Ю.А. Котов, А.В. Никонов, Е.Г. Калинина, А.А. Ремпель, С.В. Заяц, С.Н. Паранин, В.Р. Хрустов.// Высокотемпературный электрохимический элемент с электрофоретически осажденным твёрдым электролитом и способ его изготовления.// Патент РФ - № 2008119028/09 (022088).

3) Статьи и тезисы докладов:

1. А.П. Сафронов, Е.Г. Калинина, Ю.А. Котов, А.М. Мурзакаев, О.Р. Тимошенкова // Электрофоретическое осаждение нанопорошков на пористой поверхности // Российские нанотехнологии. Т.1, №1-2, 2006, С.162-169.
2. В.В. Иванов, Ю.А. Котов, А.С. Липилин, А.П. Сафронов, А.В. Никонов, Е.Г. Калинина, А.А. Ремпель, О.Р.Тимошенкова, С.В. Заяц// Электрофоретическое формирование тонкопленочного электролита на несущем катоде //«Альтернативная энергетика и экология»,2008,№10, с.36-50.
3. Калинина Е.Г., Сафронов А.П. Получение тонкослойных покрытий твердого электролита на основе иттрий стабилизированной двуокиси циркония на пористых подложках манганита лантана методом электрофоретического осаждения. / Тез. докладов XVI Российской молодежной научной конференции, посвященной 85-летию со дня рождения профессора В.П. Кочергина «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 2006 г. с. 154
4. Ю.А. Котов, А.П. Сафронов, Е.Г. Калинина. Доклад «Получение пленок твердооксидного электролита электрофоретическим осаждением наночастиц» на конференции «Физические проблемы водородной энергетики». С-Петербург, 26-28 ноября 2007 г., С.72.
5. Тюменцев А.А., Калинина Е.Г., Сафронов А.П. Исследование электрокинетической стабилизации дисперсий наночастиц оксида циркония в смесях изопропанола и воды методом фотоннокорреляционной спектроскопии светорассеяния. Тезисы докладов XVIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 22-25 апреля 2008. Стр. 189.
6. Калинина Е.Г., Тимошенкова О.Р., Хрустов В.Р., Сафронов А.П. К определению пористости подложек манганита лантана (LSM), используемых в качестве катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Тез. докладов Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы-2008». Екатеринбург, 21-24 октября, 2008 г, С.167.

7. Калинина Е.Г., Галяутдинова А.С., Сафронов А.П. Влияние полимерных модификаторов на процесс электрофоретического осаждения тонких пленок из наночастиц на пористой поверхности. Тез. докладов третьей всероссийской конференции по наноматериалам «Нано-2009», Екатеринбург, 20-24 апреля 2009 г., с.654-656
8. Калинина Е.Г., Котов Ю.А., Сафронов А.П., Саматов О.М. Получение тонких плёнок твердого электролита YSZ электрофоретическим осаждением нанопорошков. Тез. докладов Второго международного Конкурса Научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, 6-8 октября, 2009, С.725.
9. Калинина Е.Г., Котов Ю.А., Сафронов А.П. Получение тонких плёнок твердого электролита YSZ электрофоретическим осаждением нанопорошков. Тез. Докладов Международного научно-технического семинара «Водородная энергетика, как альтернативный источник энергии», 20-23 октября, 2009
10. Калинина Е.Г., Сафронов А.П., Котов Ю.А. Формирование тонких пленок твердого электролита YSZ электрофоретическим осаждением нанопорошков. Тез. докладов Юбилейной X Всероссийской молодежной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества 9-15 ноября 2009, Екатеринбург, С. 235.
11. Калинина Е.Г. Формирование методом электрофоретического осаждения нанопорошков тонких плёнок твердого электролита YSZ. Тез. докладов X Уральская школа-семинар металлословов-молочных ученых, декабрь 2009, г. Екатеринбург.
12. Смирнова Т.А., Калинина Е.Г., Сафронов А.П. Закономерности электрокинетической стабилизации дисперсий наночастиц оксида алюминия в водной и неводных средах. Тез. докладов XVIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 2008 г., С.183.
13. Калинина Е.Г., Смирнова Т. А., Багазеев А.В., Сафронов А.П. , Котов Ю.А. Закономерности электрокинетической стабилизации дисперсий наночастиц оксида алюминия в водной и неводной средах. Тез. докладов Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы-2008». Екатеринбург, 21-24 октября, 2008 г., с.166.
14. Благодетелев Д., Калинина Е.Г., Сафронов А.П. Агрегация нанопорошка оксида алюминия в водной суспензии в зависимости от кислотности среды. Тез. докладов XIX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 2009 г., С.105.
15. Калинина Е.Г., Багазеев А.В., Сафронов А.П. Кислотно-основные и электрокинетические свойства поверхности наночастиц оксида алюминия, полученного электровзрывным методом. Тез. докладов IX Всероссийской конференции (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология». Псковская область, Хилово, 28 сентября -4 октября 2009 г.
16. Калинина Е.Г., Лейман Д.В., Сафронов А.П. Исследование кислотно-основных и электрокинетических свойств суспензий YSZ в водных и неводных средах. Тез.

докладов XX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 2010 г., С. 382.

17. Е.Г. Калинина, А.П. Сафронов, Ю.А. Котов. Особенности формирования тонких пленок электролита YSZ методом ЭФО на пористых катодах. Тез. докладов Всероссийской конференции «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе». Черногоровка, 14-18 июня 2010 г., С. 80.

Автор благодарит сотрудников Института электрохимии УрО РАН к.х.н. Дёмина А.К., к.х.н. Горелова В.П., а также в.н.с. Института электрофизики УрО РАН к.х.н. Липилина А.С. за предоставленные образцы пористых катодов для ТОТЭ.

Автор выражает особую признательность сотрудникам Института электрофизики УрО РАН с.н.с. к.ф.-м.н. Медведеву А.И., с.н.с. к.ф.-м.н. Мурзакаеву А.М., м.н.с. Тимошенковой О.Р., м.н.с. Дёминой Т.М., с.н.с., к.х.н. Филатову И.Е., н.с., к.т.н. Хрустову В.Р. и м.н.с. Никонову А.В., за помощь в проведении измерений физическо-химических параметров.

Автор отдает дань памяти первому научному руководителю и инициатору работы д.т.н., чл.-корр. РАН Юрию Александровичу Котову.